

(b)

**PCT**

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro


**INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)**

<b>(51) Internationale Patentklassifikation<sup>6</sup>:</b> <b>B01J 23/887, C07C 51/25</b>		<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 99/51341</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> <b>14. Oktober 1999 (14.10.99)</b>
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> <b>PCT/EP99/02081</b> <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> <b>26. März 1999 (26.03.99)</b> <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 15 278.7      6. April 1998 (06.04.98)      DE		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, ZA, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
<b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).		<b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.            Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
<b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> HIBST, Hartmut [DE/DE]; Branicstrasse 23, D-69198 Schriesheim (DE). UNVERRICHT, Signe [DE/DE]; Gartenfeldstrasse 23, D-68169 Mannheim (DE).			
<b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			

**(54) Title:** MULTI-METAL OXIDE MATERIALS WITH A TWO-PHASE STRUCTURE

**(54) Bezeichnung:** MULTIMETALLOXIDMASSEN MIT EINER ZWEI-PHASIGEN STRUKTUR

**(57) Abstract**

The invention relates to materials containing oxides of several metals, i.e. molybdenum, vanadium, antimonium, at least one of the elements W, Nb, Ta, Cr and Ce as well as nickel, and optionally at least one of the elements Cu, Zn, Co, Fe, Cd, Mn, Mg, Ca, Sr et Ba. The inventive materials have a two-component structure. The invention also relates to the use of these materials for the production of acrylic acid by catalytic oxidation in a gaseous phase.

**(57) Zusammenfassung**

Molybdän, Vanadin, Antimon, eines oder mehrere der Elemente W, Nb, Ta, Cr und Ce sowie Nickel und gegebenenfalls eines oder mehrere der Elemente Cu, Zn, Co, Fe, Cd, Mn, Mg, Ca, Sr und Ba enthaltende Multimetalloxidmassen mit einer 2-Komponentenstruktur, sowie deren Verwendung zur gasphasenkatalytisch oxidativen Herstellung von Acrylsäure.

***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasiliien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## MULTIMETALLOXIDMASSEN MIT EINER ZWEI-PHASIGEN STRUKTUR

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Multimetallocidmassen der allgemeinen Formel I

(A)<sub>p</sub> (B)<sub>q</sub> (I),

10

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

A =  $MO_{12}V_aX^1_bX^2_cX^3_dX^4_eX^5_fX^6_gO_x$ ,

15 B =  $X^7_1Sb_nH_iO_y$ ,

$X^1$  = W, Nb, Ta, Cr und/oder Ce, vorzugsweise W, Nb und/oder Cr,

20  $X^2$  = Cu, Ni, Co, Fe, Mn und/oder Zn, vorzugsweise Cu, Ni, Co und/oder Fe,

$X^3$  = Sb und/oder Bi, vorzugsweise Sb,

25  $X^4$  = Li, Na, K, Rb, Cs und/oder H, vorzugsweise Na und/oder K,

$X^5$  = Mg, Ca, Sr und/oder Ba, vorzugsweise Ca, Sr und/oder Ba,

$X^6$  = Si, Al, Ti und/oder Zr, vorzugsweise Si, Al und/oder Ti,

30

$X^7$  = Ni und gegebenenfalls eines oder mehrere der Elemente aus der Gruppe umfassend Cu, Zn, Co, Fe, Cd, Mn, Mg, Ca, Sr und Ba,

35

a = 1 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6,

b = 0,2 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 2,5,

c = 0 bis 23, vorzugsweise 0 bis 4,

40

d = 0 bis 50, vorzugsweise 0 bis 3,

e = 0 bis 2, vorzugsweise 0 bis 0,3,

45

f = 0 bis 5, vorzugsweise 0 bis 2,

g = 0 bis 50, vorzugsweise 0 bis 20,

h = 0,1 bis 50, vorzugsweise 0,2 bis 20, und besonders bevorzugt 0,2 bis 5,

5

i = 0 bis 50, vorzugsweise 0 bis 20, und besonders bevorzugt 0 bis 12,

10 x,y = Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I) bestimmt werden und

15 p,q = von Null verschiedene Zahlen, deren Verhältnis p/q 20 : 1 bis 1 : 80, vorzugsweise 10 : 1 bis 1 : 35 und besonders bevorzugt 2 : 1 bis 1 : 3 beträgt,

die den Anteil (A)<sub>p</sub> in Form dreidimensional ausgedehnter Bereiche A der chemischen Zusammensetzung

20 A :  $Mo_{12}V_aX^1_bX^2_cX^3_dX^4_eX^5_fX^6_gO_x$

und den Anteil (B)<sub>q</sub> in Form dreidimensional ausgedehnter Bereiche B der chemischen Zusammensetzung

25 B :  $X^7_1Sb_hH_iO_y$

enthalten, wobei die Bereiche A, B relativ zueinander wie in einem Gemisch aus feinteiligem A und feinteiligem B verteilt sind,

30 mit der Maßgabe, daß zur Herstellung der Multimetallocidmassen (I) wenigstens ein getrennt vorgebildetes Oxometallat B,

$X^7_1Sb_hH_iO_y$ ,

35 mitverwendet wird, das dadurch erhältlich ist, daß man von geeigneten Quellen der elementaren Konstituenten des Oxometallats B, die wenigstens einen Teil des Antimons in der Oxidationsstufe +5 enthalten, ein Trockengemisch herstellt und dieses bei Temperaturen von 200 bis <600°C, vorzugsweise 200 bis ≤580°C und besonders bevorzugt 250 bis ≤550°C, calciniert.

Außerdem betrifft vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung von Multimetallocidmassen (I) sowie deren Verwendung als Katalysatoren für die gasphasenkatalytische Oxidation von 45 Acrolein zu Acrylsäure.

Die WO 96/27437 betrifft Multimetallocidmassen, die die Elemente Mo, V, Cu und Sb als wesentliche Bestandteile enthalten und deren Röntgenbeugungsdiagramm bei einem 20 - Wert von 22,2° die intensitätsstärkste Linie aufweist. Die WO 96/27437 empfiehlt diese 5 Multimetallocidmassen als geeignete Katalysatoren für die gasphasenkatalytische Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure. Ferner empfiehlt die WO 96/27437 als Antimonquelle zur Herstellung dieser Multimetallocidmassen auf  $Sb_2O_3$  zurückzugreifen. Eine Vorabherstellung einer Sb - hältigen Komponente lehrt die WO 96/27437 10 nicht.

Die EP - B 235760 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Sb, Mo, V und/oder Nb enthaltenden Multimetallocidmassen, die als Katalysatoren für die gasphasenkatalytische Oxidation von 15 Acrolein zu Acrylsäure geeignet sind. Als Antimonquelle zur Herstellung dieser Multimetallocidmassen empfiehlt die EP - B 235760 ein vorab hergestelltes, bei Temperaturen von 600 bis 900°C calciniertes, Antimonat einzusetzen.

20 Nachteilig an den Multimetallocidmassen des Standes der Technik ist, daß bei ihrer Verwendung als Katalysatoren für die gasphasenkatalytische Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure ihre Aktivität und die Selektivität der Acrylsäurebildung nicht in vollem Umfang zu befriedigen vermag.

25 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, neue Multimetallocidmassen zur Verfügung zu stellen, die bei einer Verwendung als Katalysatoren für die gasphasenkatalytische Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure die Nachteile der Katalysatoren 30 des Standes der Technik allenfalls noch in einem verringerten Umfang aufweisen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Multimetallocidmassen (I) gefunden.

35 Ganz besonders bevorzugte Massen (I) sind solche, deren Bereiche A eine Zusammensetzung der nachfolgenden allgemeinen Formel (II) aufweisen,

40  $Mo_{12}V_a \cdot x^1_b \cdot x^2_c \cdot x^5_f \cdot x^6_g \cdot O_x$ , (II),

mit

45  $x^1 = W$  und/oder Nb,

$x^2 = Cu$  und/oder Ni,

$x^5$  = Ca und/oder Sr,

$x^6$  = Si und/oder Al,

5 a' = 2 bis 6,

b' = 0,5 bis 2,5,

c' = 0 bis 4,

10

f' = 0 bis 2,

g' = 0 bis 2 und

15 x' = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (II) bestimmt wird.

Ferner ist es von Vorteil, wenn wenigstens einer der Anteile  $(A)_p$ ,  
20  $(B)_q$  der erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen (I) in den letzteren in Form dreidimensional ausgedehnter Bereiche der chemischen Zusammensetzung A bzw. B enthalten ist, deren Größtdurchmesser  $d_A$  bzw.  $d_B$  (längste durch den Schwerpunkt des Bereichs gehende Verbindungsstrecke zweier auf der Oberfläche (Grenzfläche) des Bereichs befindlicher Punkte)  $> 0$  bis 300  $\mu\text{m}$ ,  
25 vorzugsweise 0,01 bis 100  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt 0,05 bis 50  $\mu\text{m}$  und ganz besonders bevorzugt 0,05 bis 20  $\mu\text{m}$  betragen.

Selbstverständlich können die Größtdurchmesser aber auch 0,05 bis  
30 1,0  $\mu\text{m}$  oder 75 bis 125  $\mu\text{m}$  betragen (die experimentelle Ermittlung der Größtdurchmesser gestattet z. B. eine Mikrostrukturanalyse mittels eines Rasterelektronenmikroskops (REM)).

In der Regel liegt der Anteil  $(B)_q$  in den erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen im wesentlichen in kristalliner Form vor. D. h.,  
35 in der Regel bestehen die Bereiche B im wesentlichen aus kleinen Kristalliten, deren Größtausdehnung in typischer Weise 0,05 bis 20  $\mu\text{m}$  beträgt. Selbstverständlich kann der Anteil  $(B)_q$  aber auch amorph und/oder kristallin vorliegen.

40

Insbesondere sind solche erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen bevorzugt, deren Bereiche B im wesentlichen aus Kristalliten bestehen, die den Trirutil-Strukturtyp des  $\alpha$ - und/oder  $\beta$ -Kupferantimonats  $\text{CuSb}_2\text{O}_6$  aufweisen.  $\alpha\text{-CuSb}_2\text{O}_6$  kristallisiert in einer tetragonalen Trirutil-Struktur (E.-O. Giere et al., J. Solid State Chem. 131 (1997) 263-274), während  $\beta\text{-CuSb}_2\text{O}_6$  eine monoklin verzerrte Trirutil-Struktur aufweist (A. Nakua et al., J. Solid

State Chem. 91 (1991) 105-112 oder Vergleichsdiffraktogramm in Karteikarte 17-284 in der JCPDS-ICDD-Kartei 1989). Darüber hinaus werden Bereiche B bevorzugt, die die Pyrochlore-Struktur des Minerals Partzite, eines Kupfer-Antimon-Oxid-Hydroxyds mit der variablen Zusammensetzung  $Cu_ySb_{2-x}(O, OH, H_2O)_{6-7}$  ( $y \leq 2,0 \leq x \leq 1$ ) aufweisen (B. Mason et al., Mineral. Mag. 30 (1953) 100-112 oder Vergleichsdiagramm in Karteikarte 7-303 der JCPDS-ICDD-Kartei 1996)..

10 Des weiteren können die Bereiche B aus Kristalliten bestehen, die die Struktur des Kupferantimonats  $Cu_9Sb_4O_{19}$  (S. Shimada et al., Chem. Lett. 1983, 1875-1876 oder S. Shimada et al., Thermochim. Acta 133 (1988) 73-77 oder Vergleichsdiagramm in Karteikarte 45-54 der JCPDS-ICDD-Kartei) und/oder die Struktur von  $Cu_4SbO_{4,5}$  15 (S. Shimada et al., Thermochim. Acta 56 (1982) 73-82 oder S. Shimada et al., Thermochim. Acta 133 (1988) 73-77 oder Vergleichsdiagramm in Karteikarte 36-1106 der JCPDS-ICDD-Kartei) aufweisen.

Selbstverständlich können die Bereiche B auch aus Kristalliten 20 bestehen, die ein Gemenge aus den vorgenannten Strukturen darstellen.

Die erfindungsgemäßen Massen (I) sind in einfacher Weise z. B. dadurch erhältlich, daß man zunächst Oxometallate B,

25



in feinteiliger Form als Ausgangsmasse 1 getrennt vorbildet. Die Oxometallate B können dadurch hergestellt werden, daß man von 30 geeigneten Quellen ihrer elementaren Konstituenten ein vorzugsweise inniges, zweckmäßigerweise feinteiliges, Trockengemisch herstellt und dieses bei Temperaturen von 200 bis 1200°C, vorzugsweise 200 bis 850°C, besonders bevorzugt 250 bis < 600°C, häufig ≤ 550°C, calciniert (in der Regel 10 min bis mehrere Stunden). 35 Erfindungswesentlich ist nur, daß wenigstens ein Teil der Oxometallate B der Ausgangsmasse 1 (nachfolgend Oxometallate B\* genannt) dadurch erhältlich ist, daß man von geeigneten Quellen der elementaren Konstituenten des Oxometallats B, die wenigstens einen Teil des Antimons in der Oxidationsstufe +5 enthalten, ein 40 vorzugsweise inniges, zweckmäßigerweise feinteiliges, Trocken- gemisch herstellt und dieses bei Temperaturen von 200 bis < 600°C, vorzugsweise 200 bis ≤ 580°C, besonders bevorzugt 250 bis ≤ 550°C, häufig ≤ 500°C, calciniert (in der Regel 10 min bis mehrere Stunden). Die Calcination der Vorläufer der Oxometallate B kann 45 generell unter Inertgas, aber auch unter einem Gemisch aus Inertgas und Sauerstoff wie z. B. Luft oder auch unter reinem Sauerstoff erfolgen. Eine Calcination unter einer reduzierenden At-

mosphäre ist auch möglich. In der Regel nimmt die erforderliche Calcinationsdauer mit zunehmender Calcinierungstemperatur ab. Mit Vorteil beträgt der Anteil der Oxometallate B\* an der feinteiligen Ausgangsmasse 1 wenigstens 10, besser wenigstens 20, 5 häufig wenigstens 30 oder wenigstens 40, bevorzugt wenigstens 50, noch besser wenigstens 60, besonders bevorzugt wenigstens 70 oder wenigstens 80, häufig wenigstens 90 oder 95 und ganz besonders bevorzugt 100 Gew.-%, bezogen auf die Ausgangsmasse 1.

10 Oxometallate B\* sind z. B. nach den in der DE-A 24 076 77 ausführlich beschriebenen Herstellweisen erhältlich. Unter diesen ist diejenige Verfahrensweise bevorzugt, bei der man Antimontrioxid und/oder  $Sb_2O_4$  in wäßrigem Medium mittels Wasserstoffperoxid in einer Menge, die der stöchiometrischen gleich ist oder 15 diese übersteigt, bei Temperaturen zwischen 40 und 100°C zu Antimon (V)-Oxidhydroxidhydrat oxidiert, bereits vor dieser Oxidation, während dieser Oxidation und/oder nach dieser Oxidation wäßrige Lösungen und/oder Suspensionen von geeigneten Ausgangsverbindungen der übrigen elementaren Konstituenten des Oxometallats B\* zusetzt, anschließend das resultierende wäßrige Gemisch trocknet (vorzugsweise sprühgetrocknet (Eingangstemperatur: 250 bis 600°C, Ausgangstemperatur: 80 bis 130°C)) und danach das innige Trockengemisch wie beschrieben calciniert.

25 Bei dem wie eben beschriebenen Verfahren kann man z. B. wäßrige Wasserstoffperoxidlösungen mit einem  $H_2O_2$  - Gehalt von 5 bis 33 oder mehr Gew.-% verwenden. Eine nachträgliche Zugabe von geeigneten Ausgangsverbindungen der übrigen elementaren Konstituenten des Oxometallats B\* ist vor allem dann zu empfehlen, wenn diese 30 das Wasserstoffperoxid katalytisch zu zersetzen vermögen. Selbstverständlich könnte man aber auch das entstandene Antimon (V)-Oxidhydroxidhydrat aus dem wäßrigen Medium isolieren und z. B. trocken mit geeigneten feinteiligen Ausgangsverbindungen der übrigen elementaren Konstituenten des Oxometallats B\* innig ver- 35 mischen und anschließend dieses innige Gemisch wie beschrieben calcinieren.

Wesentlich ist, daß es sich bei den Elementquellen der Oxometallate B, B\* entweder bereits um Oxide handelt, oder um solche 40 Verbindungen, die durch Erhitzen, gegebenenfalls in Anwesenheit von Sauerstoff, in Oxide überführbar sind.

Neben den Oxiden kommen daher als Ausgangsverbindungen vor allem Halogenide, Nitrate, Formiate, Oxalate, Acetate, Carbonate und/ 45 oder Hydroxide in Betracht (Verbindungen wie  $NH_4OH$ ,  $NH_4CHO_2$ ,  $CH_3COOH$ ,  $NH_4CH_3CO_2$  oder Ammoniumoxalat, die spätestens beim Calcieren zu vollständig gasförmig entweichenden Verbindungen

zerfallen und/oder zersetzt werden können, können zusätzlich eingearbeitet werden). Generell kann zur Herstellung von Oxometallaten B das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen in trockener oder in nasser Form erfolgen. Erfolgt es in trockener Form, werden die Ausgangsverbindungen zweckmäßigerweise als feinteilige Pulver eingesetzt. Vorzugsweise erfolgt das innige Vermischen jedoch in nasser Form. Üblicherweise werden die Ausgangsverbindungen dabei in Form einer wäßrigen Lösung und/oder Suspension miteinander vermischt. Nach Abschluß des Mischvorgangs wird die fluide Masse getrocknet und nach Trocknung calciniert. Vorzugsweise erfolgt die Trocknung durch Sprühtrocknung.

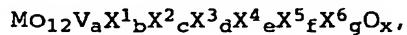
Nach erfolgter Calcinierung können die Oxometallate B, B\* nochmals zerkleinert (z.B. durch Naß- oder Trockenmahlen, z.B. in der Kugelmühle oder durch Strahlmahlen) und aus dem dabei erhaltenen, häufig aus im wesentlichen kugelförmigen Partikeln bestehenden, Pulver die Kornklasse mit einem im für das erfundungsgemäße Multimetallocid (I) gewünschten Größtdurchmesserbereich liegenden Korngrößtdurchmesser (in der Regel  $> 0$  bis  $300 \mu\text{m}$ , üblicherweise  $0,01$  bis  $200 \mu\text{m}$ , vorzugsweise  $0,01$  bis  $100 \mu\text{m}$  und ganz besonders bevorzugt  $0,05$  bis  $20 \mu\text{m}$ ) durch in an sich bekannter Weise durchzuführendes Klassieren (z.B. Naß- oder Trockensiebung) abgetrennt werden.

Eine bevorzugte Herstellweise von Oxometallaten B\* der allgemeinen Formel  $(X^7_1)Sb_nH_iO_y$  mit  $X^7 = \text{Ni}$  und gegebenenfalls  $\text{Cu}$  und/oder  $\text{Zn}$ , besteht darin, Antimontrioxid und/oder  $Sb_2O_4$  in wäßrigem Medium mit Wasserstoffperoxid zunächst in eine, vorzugsweise feinteilige,  $\text{Sb(V)}$ -Verbindung, z.B.  $\text{Sb(V)}$ -Oxidhydroxidhydrat, überzuführen, die dabei resultierende wäßrige Suspension mit einer ammoniakalischen wäßrigen Lösung von  $\text{Ni}$ -Carbonat und gegebenenfalls  $\text{Zn}$ - und/oder  $\text{Cu}$ -Carbonat (das z.B. die Zusammensetzung  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  aufweisen kann) zu versetzen, die resultierende wäßrige Mischung zu trocknen, z.B. wie beschrieben sprühzutrocknen, und das erhaltene Pulver, gegebenenfalls nach anschließendem Verkneten mit Wasser und darauffolgendem Verstrangen und Trocknen, wie beschrieben zu calcinieren.

Im Fall von von Oxometallaten B\* verschiedenen Oxometallaten B erweist es sich als besonders günstig, von einer wäßrigen Antimontrioxidsuspension auszugehen und darin die  $X^7$  - Elemente als Nitrat und/oder Acetat zu lösen, die resultierende wäßrige Mischung wie beschrieben sprühzutrocknen und dann das resultierende Pulver wie beschrieben zu calcinieren.

Der Anteil des Ni an X<sup>7</sup> kann erfindungsgemäß ≥ 1 mol-%, oder ≥ 5 mol-%, oder ≥ 10 mol-% oder ≥ 20 mol-%, aber auch ≥ 30 mol-%, oder ≥ 40 mol-%, oder ≥ 50 mol-% betragen. Selbstverständlich kann der vorgenannte Anteil des Ni aber auch bei ≥ 60 mol-%, oder ≥ 5 70 mol-%, oder ≥ 80 mol-% oder ≥ 90 mol-% liegen. Ni kann aber auch alleine X<sup>7</sup> darstellen.

Die wie beschrieben vorgebildeten Ausgangsmassen 1 können dann zur Herstellung von Multimetallocidmassen (I) mit geeigneten 10 Quellen der elementaren Konstituenten der Multimetallocidmasse A,



im gewünschten Mengenverhältnis in innigen Kontakt gebracht und 15 ein daraus resultierendes Trockengemisch bei einer Temperatur von 250 bis 500°C calciniert werden, wobei die Calcination unter Inertgas (z.B. N<sub>2</sub>), einem Gemisch aus Inertgas und Sauerstoff (z.B. Luft), reduzierend wirkenden Gasen wie Kohlenwasserstoffen (z.B. Methan), Aldehyden (z.B. Acrolein) oder Ammoniak aber auch 20 unter einem Gemisch aus O<sub>2</sub> und reduzierend wirkenden Gasen (z.B. allen vorgenannten) erfolgen kann, wie es beispielsweise in der DE - A 43 359 73 beschrieben wird. Bei einer Calcination unter reduzierenden Bedingungen ist zu beachten, daß die metallischen Konstituenten nicht bis zum Element reduziert werden. Die 25 Calcinationsdauer erstreckt sich in der Regel über einige Stunden und nimmt üblicherweise mit zunehmender Calcinierungstemperatur ab. Wesentlich für die Quellen der elementaren Konstituenten der Multimetallocidmasse A ist dabei, wie allgemein bekannt, nur, daß es sich entweder bereits um Oxide handelt oder um solche 30 Verbindungen, die durch Erhitzen, wenigstens in Anwesenheit von Sauerstoff, in Oxide überführbar sind. Neben den Oxiden kommen als Ausgangsverbindungen vor allem Halogenide, Nitrate, Formiate, Oxalate, Citrate, Acetate, Carbonate oder Hydroxide in Betracht. Geeignete Ausgangsverbindungen des Mo, V, W und Nb sind auch 35 deren Oxoverbindungen (Molybdate, Vanadate, Wolframate und Niobate) bzw. die von diesen abgeleiteten Säuren.

Das innige Inkontaktbringen der Ausgangsmasse 1 mit den Quellen der Multimetallocidmasse A (Ausgangsmasse 2) kann sowohl trocken 40 als auch naß erfolgen. Im letzteren Fall muß lediglich darauf geachtet werden, daß die vorgebildeten Multimetallocide B, B\* nicht in Lösung gehen. In wäßrigem Medium ist letzteres bei pH - Werten, die nicht zu stark von 7 abweichen und bei Temperaturen ≤ 60°C bzw. ≤ 40°C, üblicherweise gewährleistet. Erfolgt das in- 45 nige Inkontaktbringen naß, wird anschließend normalerweise zu einer Trockenmasse getrocknet (vorzugsweise durch Sprühtrocknen).

Eine solche Trockenmasse fällt im Rahmen eines trockenen Mischens automatisch an.

Als mögliche Mischungsvarianten kommen damit z. B. in Betracht:

5

a. eine trockene, feinteilige, vorgebildete Ausgangsmasse 1 mit trockenen, feinteiligen Ausgangsverbindungen der elementaren Konstituenten des gewünschten Multimetallocxids A im gewünschten Mengenverhältnis in einem Mischer, Kneter oder in einer

10 Mühle mischen;

b. ein feinteiliges Multimetallocxid A vorbilden durch inniges Mischen geeigneter Ausgangsverbindungen seiner elementaren Konstituenten (trocken oder naß) und anschließendes Calciniieren der daraus resultierenden innigen Trockenmischung bei

15 Temperaturen von 250 bis 500°C (bezüglich Calcinationsdauer, Calcinationsatmosphäre und Elementquellen gilt das oben gesagte); das vorgebildete Multimetallocxid A feinteilig gestalten und mit der feinteiligen Ausgangsmasse 1 im gewünschten Mengenverhältnis wie in a. mischen; bei dieser Mischungs-

20 Variante ist ein abschließendes Calcinieren der resultierenden Mischung nicht essentiell;

c. in eine wässrige Lösung und/oder Suspension von Ausgangs-

25 verbindungen der elementaren Konstituenten des gewünschten Multimetallocxids A die erforderliche Menge vorgebildeter Ausgangsmasse 1 einrühren und anschließend sprühtrocknen; selbstverständlich kann anstelle der Ausgangsverbindungen der elementaren Konstituenten des gewünschten Multimetallocxids A

30 auch ein bereits gemäß b. vorgebildetes Multimetallocxid A selbst eingesetzt werden.

Natürlich können auch alle zwischen a., b. und/oder c. liegenden Mischungsvarianten angewendet werden. Das resultierende innige

35 Trockengemisch kann anschließend wie beschrieben calciniert und danach zur gewünschten Katalysatorgeometrie geformt werden oder umgekehrt. Prinzipiell kann das calcinierte (oder bei Anwendung von Mischungsvariante b. gegebenenfalls uncalcinierte) Trocken-

gemisch aber auch als Pulverkatalysator eingesetzt werden.

40

Eigene Untersuchungen haben ergeben, daß beim Calciniieren des die Ausgangsmasse 1 und die Ausgangsmasse 2 umfassenden Trocken-

gemisches im wesentlichen kein Verschmelzen (Ineinanderlösen) der Bestandteile der Ausgangsmasse 1 mit jenen der Ausgangsmasse 2

45 stattfindet und der Strukturtyp der in der Ausgangsmasse 1 ent-

haltenen Kristallite als solcher häufig im wesentlichen erhalten bleibt.

Dies eröffnet, wie bereits angedeutet, die Möglichkeit, nach

5 Mahlen des vorgebildeten Ausgangsgemisches 1 aus dem dabei erhaltenen, häufig aus im wesentlichen kugelförmigen Partikeln bestehenden Pulver, die Kornklasse mit dem im für die Multimetallocidmasse (I) gewünschten Größtdurchmesserbereich liegenden Korngrößtdurchmesser (in der Regel > 0 bis 300 µm, vorzugsweise

10 0,01 bis 100 µm und besonders bevorzugt 0,05 bis 20 µm) durch in an sich bekannter Weise durchzuführendes Klassieren (z.B. Naß- oder Trockensiebung) abzutrennen und so zur Herstellung der gewünschten Multimetallocidmasse maßgeschneidert einzusetzen.

15 Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Multimetallocidmassen (I) als Katalysatoren für die gasphasenkatalytische Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure erfolgt die Formgebung zur gewünschten Katalysatorgeometrie vorzugsweise durch Aufbringen auf vorgeformte inerte Katalysatorträger, wobei das Aufbringen vor oder

20 nach der abschließenden Calcination erfolgen kann. Dabei können die üblichen Trägermaterialien wie poröse oder unporöse Aluminiumoxide, Siliciumdioxid, Thoriumdioxid, Zirkondioxid, Siliciumcarbid oder Silicate wie Magnesium- oder Aluminiumsilicat verwendet werden. Die Trägerkörper können regelmäßig oder un-

25 regelmäßig geformt sein, wobei regelmäßig geformte Trägerkörper mit deutlich ausgebildeter Oberflächenrauhigkeit, z.B. Kugeln oder Hohlzylinder, bevorzugt werden. Unter diesen sind wiederum Kugeln besonders vorteilhaft. Von besonderem Vorteil ist die Verwendung von im wesentlichen unporösen, oberflächenrauen, kugelförmigen Trägern aus Steatit, deren Durchmesser 1 bis 8 mm, bevorzugt 4 bis 5 mm beträgt. Die Schichtdicke der Aktivmasse wird zweckmäßigerweise als im Bereich 50 bis 500 µm, bevorzugt im Bereich 150 bis 250 µm liegend, gewählt. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß bei der Herstellung solcher Schalen-

30 katalysatoren zur Beschichtung der Trägerkörper die aufzubringende Pulvermasse in der Regel befeuchtet und nach dem Aufbringen, z.B. mittels heißer Luft, wieder getrocknet wird.

35 Die Beschichtung der Trägerkörper wird zur Herstellung der Schalenkatalysatoren in der Regel in einem geeigneten drehbaren Behälter ausgeführt, wie er z.B. aus der DE-A 2909671 oder aus der EP-A 293859 vorbekannt ist. In der Regel wird die relevante Masse vor der Trägerbeschichtung calciniert.

40 45 In geeigneter Weise kann das Beschichtungs- und Calcinierungsverfahren gemäß der EP-A 293 859 in an sich bekannter Weise so angewendet werden, daß die resultierenden Multimetallocidaktivmassen

eine spezifische Oberfläche von 0,50 bis 150 m<sup>2</sup>/g, ein spezifisches Porenvolumen von 0,10 bis 0,90 cm<sup>3</sup>/g und eine solche Poren-durchmesser-Verteilung aufweisen, daß auf die Durchmesserbereiche 0,1 bis < 1 µm, 1,0 bis < 10 µm und 10 µm bis 100 µm jeweils 5 wenigstens 10 % des Porengesamtvolumens entfallen. Auch können die in der EP-A 293 859 als bevorzugt genannten Porendurchmesser-Verteilungen eingestellt werden.

Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Multimetallocid-massen auch als Vollkatalysatoren betrieben werden. Diesbezüglich wird das die Ausgangsmassen 1 und 2 umfassende innige Trocken-gemisch vorzugsweise unmittelbar zur gewünschten Katalysator-geometrie verdichtet (z.B. mittels Tablettieren, Extrudieren oder Strangpressen), wobei gegebenenfalls an sich übliche Hilfsmittel, 10 z.B. Graphit oder Stearinsäure als Gleitmittel und/oder Form-hilfsmittel und Verstärkungsmittel wie Mikrofasern aus Glas, As-best, Siliciumcarbid oder Kaliumtitanat zugesetzt werden können, und calciniert. Generell kann auch hier vor der Formgebung calci-niert werden. Bevorzugte Vollkatalysatorgeometrie sind Hohl- 15 zylinder mit einem Außendurchmesser und einer Länge von 2 bis 10 mm und einer Wandstärke von 1 bis 3 mm.

Die erfindungsgemäßen Multimetallocidmassen eignen sich insbesondere als Katalysatoren mit erhöhter Aktivität und 20 Selektivität (bei vorgegebenem Umsatz) für die gasphasenkata-lytische Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure. Normalerweise wird bei dem Verfahren Acrolein eingesetzt, das durch die katalytische Gasphasenoxidation von Propen erzeugt wurde. In der Regel werden die Acrolein enthaltenden Reaktionsgase dieser Propenoxidation 25 ohne Zwischenreinigung eingesetzt. Üblicherweise wird die gas-phasenkatalytische Oxidation des Acroleins in Rohrbündelreaktoren als heterogene Festbettreaktion ausgeführt. Als Oxidationsmittel wird in an sich bekannter Weise Sauerstoff, zweckmäßigerweise mit inerten Gasen verdünnt (z.B. in Form von Luft), eingesetzt. Ge- 30 eignete Verdünnungsgase sind z.B. N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Kohlenwasserstoff, rückgeführte Reaktionsabgase und/oder Wasserdampf. In der Regel wird bei der Acroleinoxidation ein Acrolein:Sauerstoff:Wasser-dampf:Inertgas-Volumenverhältnis von 1:(1 bis 3):(0 bis 20):(3 bis 30), vorzugsweise von 1:(1 bis 3):(0,5 bis 10):(7 bis 18) 35 eingesetzt. Der Reaktionsdruck beträgt im allgemeinen 1 bis 3 bar und die Gesamtraumbelastung beträgt vorzugsweise 1000 bis 3500 Nl/l/h. Typische Vielrohr-Festbettreaktoren sind z.B. in den Schriften DE-A 2830765, DE-A 2 201 528 oder US-A 3 147 084 be-schrieben. Die Reaktionstemperatur wird üblicherweise so gewählt, 40 daß der Acroleinumsatz bei einfachem Durchgang oberhalb von 90 %, 45

vorzugsweise oberhalb von 98 %, liegt. Im Normalfall sind diesbezüglich Reaktionstemperaturen von 230 bis 330°C erforderlich.

Neben der gasphasenkatalytischen Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure vermögen die erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte aber auch die gasphasenkatalytische Oxidation anderer organischer Verbindungen wie insbesondere anderer, vorzugsweise 3 bis 6 C-Atome aufweisender, Alkane, Alkanole, Alkanale, Alkene und Alkenole (z.B. Propylen, Methacrolein, tert.-Butanol, Methylether des tert.-Butanol, iso-Buten, iso-Butan oder iso-Butyraldehyd) zu olefinisch ungesättigten Aldehyden und/oder Carbonsäuren, sowie den entsprechenden Nitrilen (Ammoxidation, vor allem von Propen zu Acrylnitril und von iso-Buten bzw. tert.-Butanol zu Methacrylnitril) zu katalysieren. Beispielhaft genannt sei die Herstellung von Acrolein, Methacrolein und Methacrylsäure. Sie eignen sich aber auch zur oxidativen Dehydrierung olefinischer Verbindungen.

Umsatz, Selektivität und Verweilzeit sind in dieser Schrift, falls nichts anderes erwähnt wird, wie folgt definiert:

$$20 \quad \text{Umsatz U an Acrolein (\%)} = \frac{\text{Molzahl umgesetztes Acrolein}}{\text{Molzahl eingesetztes Acrolein}} \times 100;$$

$$25 \quad \text{Selektivität S der Acrylsäurebildung \%} = \frac{\text{Molzahl Acrolein umgesetzt zu Acrylsäure}}{\text{Molzahl Acrolein insgesamt umgesetzt}} \times 100;$$

$$30 \quad \text{Verweilzeit (sec)} = \frac{\text{mit Katalysator gefülltes Leervolumen des Reaktors (l)}}{\text{durchgesetzte Synthesegasmenge (Nl/h)}} \times 3600.$$

35

### Beispiele

#### I. Katalysatorherstellung

40 Beispiel

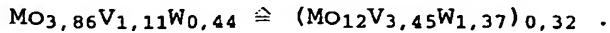
##### a) Herstellung der Ausgangsmasse 1

Unter Rühren wurden 946,0 g Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit einem Sb - Gehalt von 83,0 Gew.-% in 4 l Wasser suspendiert. Bei Raumtemperatur (25°C) wurden 822,4 g einer 30 gew.-%igen wäßrigen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - Lösung hinzugegeben. Dann wurde die Suspension unter weiterem Rühren innerhalb von 1 Stunde auf 100°C aufgeheizt und bei

dieser Temperatur 5 Stunden lang unter Rückfluß gehalten. Anschließend wurde in die 100°C heiße wäßrige Suspension innerhalb von 30 Minuten eine Lösung von 536,0 g  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit einem Cu - Gehalt von 32,0 Gew.-% und 74,6 g 5  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  mit einem Ni-Gehalt von 23,6 Gew.-% in 4 l Wasser zugegeben, wobei sich die Temperatur des wäßrigen Gesamtgemisches auf 60°C erniedrigte. Bei dieser Temperatur wurden anschließend 407,9 g einer 25 gew.-%igen wäßrigen 10 Ammoniaklösung zugegeben. Danach wurde die wäßrige Suspension 2 Stunden lang bei 80°C nachgeführt und dann auf Raumtemperatur (25°C) abgekühlt. Schließlich wurde die wäßrige Suspension sprühgetrocknet (Eingangstemperatur: 350°C, Ausgangstemperatur: 110°C). Das resultierende Sprühpulver wurde in einem Drehrohrofen (2 l Innenvolumen) unter Durchleiten von 100 Nl/h Luft stufenweise zunächst innerhalb von 1 15 Stunde auf 150°C, danach innerhalb von 4 Stunden auf 200°C und schließlich innerhalb von 2 Stunden auf 300°C aufgeheizt und bei letzterer Temperatur 1 Stunde lang gehalten. Anschließend wurde das erhaltene Pulver innerhalb von 1,5 Stunden auf 20 400°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur 1 Stunde lang getempert. Das erhaltene Pulver wies eine spezifische BET - Oberfläche (bestimmt nach DIN 66131 durch Gasadsorption ( $\text{N}_2$ ) gemäß Brunauer-Emmet-Teller) von 48,0  $\text{m}^2/\text{g}$  und die Elementstöchiometrie ( $\text{Cu}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Sb}_{2,15}\text{O}_y$  ( $y \leq 6,375$ ) auf. Das Pulver 25 zeigte die Röntgenbeugungsreflexe des Minerals Partzite und entsprach damit dem Vergleichsspektrum 7 - 0303 der JCPDS-ICDD-Kartei 1996.

b) Herstellung der Ausgangsmasse 2

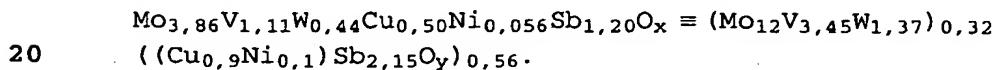
30 In 5030 g Wasser wurden bei 95°C nacheinander 682,4 g Ammoniumheptamolybdattetrahydrat (81,5 Gew.-%  $\text{MoO}_3$ ), 131,0 g Ammoniummetavanadat (77,3 Gew.-%  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) und 114,6 g Ammoniumparawolframathetahydrat (89,0 Gew.-%  $\text{WO}_3$ ) gelöst. Der wäßrigen Lösung (Ausgangsmasse 2) lag somit nachfolgende 35 Elementstöchiometrie zugrunde:



c) Herstellung einer Multimetallocidmasse M und eines Schalenkatalysators SM

40 Die vorstehend erhaltene klare, orangefarbene Lösung (Ausgangsmasse 2) wurde auf 25°C abgekühlt und 150,0 g Ammoniumacetat zugegeben. Von der Ausgangsmasse 1 wurden 239,0 g in die auf 25°C abgekühlte wäßrige Lösung eingerührt, 45 so daß das molare Verhältnis der vorgenannten stöchiometrischen Einheiten 0,56 (Ausgangsmasse 1) zu 0,32 (Ausgangsmasse 2) betrug. Die resultierende Suspension wurde bei 25°C

1h lang nachgerührt und anschließend das wässrige Gemisch sprühgetrocknet. Danach wurde das Sprühpulver mit einem Gemisch aus 70 Gew.-% Wasser und 30 Gew.-% Essigsäure (0,35 kg Flüssigkeit / kg Sprühpulver) verknüpft (Kneter LUK 2,5 der Fa. Werner und Pfleiderer). Das erhaltene Knetgut wurde 5 16 h lang in einem luftdurchströmten Umluftofen bei 110°C getrocknet. Das anschließend zerkleinerte Knetgut wurde in einem mit einem Luft- / Stickstoff-Gemisch (15 Nl/h Luft und 200 Nl/h Stickstoff) durchströmten zylindrischen Drehrohrofen 10 (Innendurchmesser: 12,5 cm, beheizte Länge: 50 cm) calciniert. In die beheizte Zone des Drehrohres wurden 700 g Calciniergut eingebracht. Im Rahmen der Calcinierung wurde zunächst innerhalb von 60 min. auf 325°C aufgeheizt und diese Temperatur dann für 4h gehalten. Anschließend wurde innerhalb 15 von 20 min auf 400°C aufgeheizt und diese Temperatur während 1h aufrechterhalten. Die resultierende katalytisch aktive Multimetallocidmasse wies folgende Bruttostöchiometrie auf:



Nach dem Mahlen der calcinierten Aktivmasse wurden mit dieser 25 in einer Drehtrommel unporöse und oberflächenraue Steatit-Kugeln eines Durchmessers von 4 bis 5 mm in einer Menge von 60 g Aktivpulver je 400 g Steatitkugeln bei gleichzeitigem Zusatz von Wasser beschichtet (Beschichtungsverfahren gemäß DE-A 4 442 346). Anschließend wurde der erhaltene Schalenkatalysator SM mit 110°C heißer Luft getrocknet.

30 Vergleichsbeispiel

Die Herstellung einer Vergleichsmultimetallocidmasse VM und 35 eines Vergleichsschalenkatalysators VSM wurde wie im Beispiel vorgenommen, mit dem Unterschied, daß zur Herstellung der Ausgangsmasse 1 beim Calcinieren abschließend nicht 1 h bei 400°C, sondern 1 h bei 800°C getempert wurde.

II. Verwendung der Schalenkatalysatoren aus I. als Katalysatoren für die Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure

40 Die Schalenkatalysatoren wurden in einen Rohrreaktor gefüllt (V2A - Stahl, 25 mm Innendurchmesser, 2000 g Katalysator-schüttung, Salzbadtemperierung) und unter Anwendung einer Verweilzeit von 2,0 sec mit einem gasförmigen Gemisch der 45 Zusammensetzung

5 Vol.-% Acrolein,  
7 Vol.-% Sauerstoff,  
10 Vol.-% Wasserdampf und  
78 Vol.-% Stickstoff

5

beschickt. Die Salzbadtemperatur wurde stets so eingestellt, daß nach beendeter Formierung, bei einfachem Durchgang ein einheitlicher Acroleinumsatz U von 99% resultierte. Das aus dem Reaktor strömende Produktgasgemisch wurde gaschromatographisch analysiert. Die Ergebnisse für die Selektivität der Acrylsäurebildung in Anwendung der verschiedenen Katalysatoren sowie die erforderlichen Salzbadtemperaturen zeigt die nachfolgende Tabelle:

15

Katalysator	Salzbadtemperatur (°C)	S%
SM	266	95,5
VSM	276	93,2

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

## 1. Multimetallocidmassen der allgemeinen Formel I

5

(A)<sub>p</sub> (B)<sub>q</sub> (I),

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

10 A = Mo<sub>12</sub>V<sub>a</sub>X<sup>1</sup><sub>b</sub>X<sup>2</sup><sub>c</sub>X<sup>3</sup><sub>d</sub>X<sup>4</sup><sub>e</sub>X<sup>5</sup><sub>f</sub>X<sup>6</sup><sub>g</sub>O<sub>x</sub>,B = X<sup>7</sup><sub>1</sub>Sb<sub>h</sub>H<sub>i</sub>O<sub>y</sub>,15 X<sup>1</sup> = W, Nb, Ta, Cr und/oder Ce,X<sup>2</sup> = Cu, Ni, Co, Fe, Mn und/oder Zn,X<sup>3</sup> = Sb und/oder Bi,20 X<sup>4</sup> = Li, Na, K, Rb, Cs und/oder H,X<sup>5</sup> = Mg, Ca, Sr und/oder Ba,X<sup>6</sup> = Si, Al, Ti und/oder Zr,25 X<sup>7</sup> = Ni und gegebenenfalls eines oder mehrere der Elemente aus der Gruppe umfassend Cu, Zn, Co, Fe, Cd, Mn, Mg, Ca, Sr und Ba,

30 a = 1 bis 8,

b = 0,2 bis 5,

c = 0 bis 23,

35 d = 0 bis 50,

e = 0 bis 2,

40 f = 0 bis 5,

g = 0 bis 50,

h = 0,1 bis 50,

45 i = 0 bis 50,

$x, y$  = Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I) bestimmt werden und

5  $p, q$  = von Null verschiedene Zahlen, deren Verhältnis  $p/q$  20 : 1 bis 1 : 80 beträgt,

die den Anteil  $(A)_p$  in Form dreidimensional ausgedehnter Bereiche A der chemischen Zusammensetzung

10 A :  $Mo_{12}V_aX^1_bX^2_cX^3_dX^4_eX^5_fX^6_gO_x$

und den Anteil  $(B)_q$  in Form dreidimensional ausgedehnter Bereiche B der chemischen Zusammensetzung

15 B :  $X^7_1Sb_hH_iO_y$

enthalten, wobei die Bereiche A, B relativ zueinander wie in einem Gemisch aus feinteiligem A und feinteiligem B verteilt sind,

20 mit der Maßgabe, daß zur Herstellung der Multimetallocidmassen (I) wenigstens ein getrennt vorgebildetes Oxometallat B,

25  $X^7_1Sb_hH_iO_y$ ,

30 mitverwendet wird, das dadurch erhältlich ist, daß man von geeigneten Quellen der elementaren Konstituenten des Oxometallats B, die wenigstens einen Teil des Antimons in der Oxidationsstufe +5 enthalten, ein Trockengemisch herstellt und dieses bei Temperaturen von 200 bis < 600°C calciniert.

35 2. Verfahren zur Herstellung von Multimetallociden gemäß Anspruch 1, bei dem man ein Oxometallat B,

$X^7_1Sb_hH_iO_y$ ,

40 in feinteiliger Form vorgibt und anschließend mit Quellen der elementaren Konstituenten der Multimetallocidmasse A,

$Mo_{12}V_aX^1_bX^2_cX^3_dX^4_eX^5_fX^6_gO_x$ ,

45 im gewünschten Mengenverhältnis zu einem Trockengemisch verarbeitet und dieses bei einer Temperatur von 250 bis 500°C calciniert, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Teilmenge des Oxometallats B dadurch erhältlich ist, daß man von

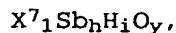
Quellen der elementaren Konstituenten des Oxometallats B, die wenigstens einen Teil des Antimons in der Oxidationsstufe +5 enthalten, ein Trockengemisch herstellt und dieses bei Temperaturen von 200 bis < 600°C calciniert.

5

3. Verfahren der gasphasenkatalytisch oxidativen Herstellung von Acrylsäure aus Acrolein, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator ein Multimetallocid gemäß Anspruch 1 verwendet wird.

10

4. Verfahren zur Herstellung eines Oxometallats B der allgemeinen Formel



15

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

$X^7$  = Ni und gegebenenfalls eines oder mehrere der Elemente aus der Gruppe umfassend Cu und Zn,

20

$h = 0,1$  bis 50,

$i = 0$  bis 50 und

25

$y$  = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in der allgemeinen Formel bestimmt wird,

30

dadurch gekennzeichnet, daß man Antimontrioxid und/oder  $Sb_2O_4$  in wäßrigem Medium mittels Wasserstoffperoxid zunächst in eine Sb(V)-Verbindung oxidiert, die dabei resultierende wäßrige Suspension mit einer ammoniakalischen wäßrigen Lösung von Ni-Carbonat und gegebenenfalls Zn- und/oder Cu-Carbonat versetzt und das dabei erhältliche Gemisch trocknet und bei einer Temperatur von 200 bis < 600°C calciniert.

35

5. Oxometallat B, erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 4.

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. onal Application No  
PCT/EP 99/02081

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 B01J23/887 C07C51/25

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 44 05 060 A (BASF AG) 24 August 1995 (1995-08-24) claims 1,8,15-17 ---	1-5
A	DE 43 02 991 A (BASF AG) 4 August 1994 (1994-08-04) claims 1-4 ---	1-3
A	DE 26 35 031 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 28 July 1977 (1977-07-28) claims 1,4,7 examples 1,2,6 ---	1-3
A	EP 0 686 600 A (NISSAN CHEMICAL IND LTD) 13 December 1995 (1995-12-13) examples 2-6 ---	4,5 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 August 1999

Date of mailing of the international search report

12.08.99

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zuurdeeg, B

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No  
PCT/EP 99/02081

**C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 24 07 677 A (VNII REAKTIWOW I KHIM TSCHISTY) 21 August 1975 (1975-08-21) cited in the application claims 1,3 ----	4,5
A	EP 0 758 562 A (NIPPON KAYAKU KK) 19 February 1997 (1997-02-19) & WO 96 27437 A (NIPPON KAYAKU KK ;SUGI HIDEKI (JP); SAKAI FUMIO (JP); WADA KOICHI) 12 September 1996 (1996-09-12) cited in the application ----	
A	EP 0 235 760 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 9 September 1987 (1987-09-09) cited in the application ----	
A	EP 0 668 104 A (BASF AG) 23 August 1995 (1995-08-23) ----	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/EP99/02081

**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

See Supplemental Sheet ADDITIONAL MATTER PCT/ISA/210

3.  Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 99/02081

Continuation of Box I.2

Valid patent claims 1-3 relate to an excessively large number of possible compounds, of which only a small proportion is supported by the description as defined by PCT Art. 6 and/or can be considered as disclosed in the patent application as defined by PCT Art. 5. In the present case, the patent claims lack the necessary support and the patent application lacks the necessary disclosure to such an extent that a meaningful search covering the entire range of protection sought for appears to be impossible. For this reason, the search was directed towards those parts of the patent claims that appeared to be supported or disclosed as previously defined, namely those parts referring to the compounds as cited in the examples including closely related homogenous compounds.

The applicant is reminded that patent claims relating to inventions for which no international search report has been established cannot normally be considered as subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). In its capacity as International Preliminary Examining Authority, the EPO does not carry out a preliminary examination for subjects on which no search is available. This also applies in the case of changes made to the patent claims after the international search report (Art. 19 PCT) has been received or in the case that the applicant files new patent claims during the process as defined by PCT Chapter II.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 99/02081

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
DE 4405060	A 24-08-1995	CA 2142568 A CN 1116133 A CZ 9500397 A DE 59505738 D EP 0668103 A JP 7267637 A US 5521137 A			18-08-1995 07-02-1996 18-10-1995 02-06-1999 23-08-1995 17-10-1995 28-05-1996
DE 4302991	A 04-08-1994	CA 2114681 A CN 1093950 A CZ 9400213 A DE 59400838 D EP 0609750 A ES 2092840 T JP 6279030 A US 5446004 A US 5493052 A			04-08-1994 26-10-1994 17-08-1994 21-11-1996 10-08-1994 01-12-1996 04-10-1994 29-08-1995 20-02-1996
DE 2635031	A 28-07-1977	JP 1058262 C JP 52023589 A JP 56000097 B CS 200497 B GB 1553393 A IT 1062671 B US 4075127 A			31-07-1981 22-02-1977 06-01-1981 15-09-1980 26-09-1979 20-10-1984 21-02-1978
EP 0686600	A 13-12-1995	CA 2125419 A FI 942703 A JP 6219743 A NO 942148 A US 5707552 A AT 160557 T DE 69407031 D DE 69407031 T ES 2109549 T US 5766512 A US 5906679 A			09-12-1995 09-12-1995 09-08-1994 11-12-1995 13-01-1998 15-12-1995 08-01-1998 16-04-1998 16-01-1998 16-06-1998 25-05-1999
DE 2407677	A 21-08-1975	BE 811183 A FR 2261226 A			19-08-1974 12-09-1975
EP 0758562	A 19-02-1997	JP 8299797 A BR 9605919 A CN 1148352 A WO 9627437 A ZA 9601703 A			19-11-1996 18-11-1997 23-04-1996 12-09-1996 20-08-1996
EP 0235760	A 09-09-1987	JP 1913978 C JP 6038918 B JP 62201646 A JP 1888676 C JP 6009658 B JP 62213846 A CN 1010179 B CZ 8701285 A US 4769357 A SU 1598857 A			23-03-1995 25-05-1994 05-09-1987 07-12-1994 09-02-1994 19-09-1987 31-10-1990 15-12-1994 06-09-1988 07-10-1990

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

## Information on patent family members

Int. .onal Application No

PCT/EP 99/02081

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0668104	A 23-08-1995	DE	4405514 A	24-08-1995
		DE	4440891 A	23-05-1996
		CA	2142770 A	23-08-1995
		CN	1109800 A	11-10-1995
		CZ	9500412 A	14-08-1996
		DE	59505944 D	24-06-1999
		JP	7267647 A	17-10-1995
		US	5686373 A	11-11-1997

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 99/02081

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 B01J23/887 C07C51/25

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 44 05 060 A (BASF AG) 24. August 1995 (1995-08-24) Ansprüche 1,8,15-17 ---	1-5
A	DE 43 02 991 A (BASF AG) 4. August 1994 (1994-08-04) Ansprüche 1-4 ---	1-3
A	DE 26 35 031 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 28. Juli 1977 (1977-07-28) Ansprüche 1,4,7 Beispiele 1,2,6 ---	1-3
A	EP 0 686 600 A (NISSAN CHEMICAL IND LTD) 13. Dezember 1995 (1995-12-13) Beispiele 2-6 ---	4,5
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

3. August 1999

12.08.99

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zuurdeeg, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte. Sonales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02081

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 24 07 677 A (VNII REAKTIWOW I KHIM TSCHISTY) 21. August 1975 (1975-08-21) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,3 ----	4,5
A	EP 0 758 562 A (NIPPON KAYAKU KK) 19. Februar 1997 (1997-02-19) & WO 96 27437 A (NIPPON KAYAKU KK ; SUGI HIDEKI (JP); SAKAI FUMIO (JP); WADA KOICHI) 12. September 1996 (1996-09-12) in der Anmeldung erwähnt ----	
A	EP 0 235 760 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 9. September 1987 (1987-09-09) in der Anmeldung erwähnt ----	
A	EP 0 668 104 A (BASF AG) 23. August 1995 (1995-08-23) ----	

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**In. internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 99/02081**Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)**

Gemäß Artikel 17(2a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1.  Ansprüche Nr.  
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
  
2.  Ansprüche Nr.  
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich:  
siehe Zusatzblatt WEITERE ANGABEN PCT/ISA/210
  
3.  Ansprüche Nr.  
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

**Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)**

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1.  Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
  
2.  Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
  
3.  Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
  
4.  Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

**Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs**

Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.  
 Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

## WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

## Fortsetzung von Feld I.2

Die geltenden Patentansprüche 1-3 beziehen sich auf eine unverhältnismäßig große Zahl möglicher Verbindungen, von denen sich nur ein kleiner Anteil im Sinne von Art. 6 PCT auf die Beschreibung stützen und/oder als im Sinne von Art.5 PCT in der Patentanmeldung offenbart gelten kann. Im vorliegenden Fall fehlt den Patentansprüchen die entsprechende Stütze und fehlt der Patentanmeldung die nötige Offenbarung in einem solchen Maße, daß eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich erscheint. Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, welche im o.a. Sinne als gestützt und offenbart erscheinen, nämlich die Verbindungen, wie sie in den Ausführungsbeispielen angegeben sind, einschliesslich nahverwandter homogener Verbindungen.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentanprüche vorlegt.

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

 Int. nationales Aktenzeichen  
**PCT/EP 99/02081**

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 4405060 A	24-08-1995	CA 2142568 A CN 1116133 A CZ 9500397 A DE 59505738 D EP 0668103 A JP 7267637 A US 5521137 A		18-08-1995 07-02-1996 18-10-1995 02-06-1999 23-08-1995 17-10-1995 28-05-1996
DE 4302991 A	04-08-1994	CA 2114681 A CN 1093950 A CZ 9400213 A DE 59400838 D EP 0609750 A ES 2092840 T JP 6279030 A US 5446004 A US 5493052 A		04-08-1994 26-10-1994 17-08-1994 21-11-1996 10-08-1994 01-12-1996 04-10-1994 29-08-1995 20-02-1996
DE 2635031 A	28-07-1977	JP 1058262 C JP 52023589 A JP 56000097 B CS 200497 B GB 1553393 A IT 1062671 B US 4075127 A		31-07-1981 22-02-1977 06-01-1981 15-09-1980 26-09-1979 20-10-1984 21-02-1978
EP 0686600 A	13-12-1995	CA 2125419 A FI 942703 A JP 6219743 A NO 942148 A US 5707552 A AT 160557 T DE 69407031 D DE 69407031 T ES 2109549 T US 5766512 A US 5906679 A		09-12-1995 09-12-1995 09-08-1994 11-12-1995 13-01-1998 15-12-1995 08-01-1998 16-04-1998 16-01-1998 16-06-1998 25-05-1999
DE 2407677 A	21-08-1975	BE 811183 A FR 2261226 A		19-08-1974 12-09-1975
EP 0758562 A	19-02-1997	JP 8299797 A BR 9605919 A CN 1148352 A WO 9627437 A ZA 9601703 A		19-11-1996 18-11-1997 23-04-1996 12-09-1996 20-08-1996
EP 0235760 A	09-09-1987	JP 1913978 C JP 6038918 B JP 62201646 A JP 1888676 C JP 6009658 B JP 62213846 A CN 1010179 B CZ 8701285 A US 4769357 A SU 1598857 A		23-03-1995 25-05-1994 05-09-1987 07-12-1994 09-02-1994 19-09-1987 31-10-1990 15-12-1994 06-09-1988 07-10-1990

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02081

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0668104	A 23-08-1995	DE	4405514 A	24-08-1995
		DE	4440891 A	23-05-1996
		CA	2142770 A	23-08-1995
		CN	1109800 A	11-10-1995
		CZ	9500412 A	14-08-1996
		DE	59505944 D	24-06-1999
		JP	7267647 A	17-10-1995
		US	5686373 A	11-11-1997